

PRODUCTION OF SILICON-CONTAINING MODIFIED POLYVINYLALCOHOL

Patent Number: JP58164604
Publication date: 1983-09-29
Inventor(s): MARUYAMA HITOSHI; others: 02
Applicant(s): KURARAY KK
Requested Patent: JP58164604
Application Number: JP19820048365 19820325
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F8/12; C08F216/06
EC Classification:
Equivalents: JP1017485B, JP1534537C

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled PVA excellent in water resistance, and adhesion to inorganic substances, by copolymerizing a vinyl ester with an olefinically unsaturated monomer containing silicon in the molecule in the presence of an alcohol and then saponifying the copolymer.

CONSTITUTION: An olefinically unsaturated monomer containing silicon in the molecule represented by the formula (where n is 0-1, m is 0-2, $R<1>$ is a lower alkyl or allyl, and $R<2>$ is a 1-40C alkoxy), e.g., vinyltrimethoxy-silane or vinylmethyldimethoxysilane, is copolymerized with a vinyl ester (e.g., vinyl acetate) in the presence of an alcohol (e.g., methanol) under conditions in which the concentration ratio between these two monomers is always kept constant during the entire polymerization period. Then, the produced copolymer is saponified to obtain the purpose silicon-containing polyvinyl alcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭58-164604

⑫ Int. Cl.³
C 08 F 8/12
216/06

識別記号

厅内整理番号
6946-4 J
6946-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ケイ素を含有する変性ポリビニルアルコール
の製造方法

⑮ 特 願 昭57-48365

⑯ 出 願 昭57(1982)3月25日

⑰ 発明者 丸山均
倉敷市酒津1660

⑲ 発明者 梶谷浩一

倉敷市酒津1652

⑳ 発明者 白石誠

倉敷市安江103-18

㉑ 出願人 株式会社クラレ
倉敷市酒津1621番地

㉒ 代理人 弁理士 本多堅

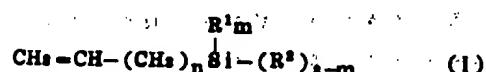
明細書

1. 発明の名称

ケイ素を含有する変性ポリビニルアルコール
の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルコールの存在下でビニルエステルと式
(I) で示される分子内にケイ素を含有するオレ
フイン性不飽和单量体と、これら 2 種の单量
体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であ
るような条件下で共重合させ、得られた共重合
体をケン化することを特徴とするケイ素を含有
する変性ポリビニルアルコールの製造方法。



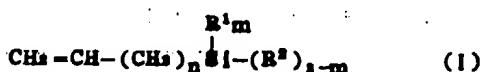
(ここで n は 0 ~ 1, m は 0 ~ 2, R² は低級ア
ルキル基、アリル基又はアリル基を有する低級
アルキル基; R² は炭素数 1 ~ 4 の飽和分岐又
は非分岐のアルコキシル基であり、該アルコキ
シル基は酸素もしくはテトラオキシ素を含有する置換基
を有していてもよい)。

(2) ビニルエステルが酢酸ビニルであり、アル
コールがメタツールである特許請求の範囲第 1
項に記載の変性ポリビニルアルコールの製造方
法。

(3) 式(I)において、n と m が 0 であり、R² が
メトキシル基である特許請求の範囲第 2 項に記
載の変性ポリビニルアルコールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はケイ素を含有する変性ポリビニルアル
コール(以後ポリビニルアルコールを P.V.A と
略記する)の製造法に関するもので、更に詳しくはアル
コールの存在下でビニルエステルと一般式(I)



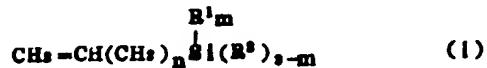
(ここで n は 0 ~ 1, m は 0 ~ 2, R² は低級アル
キル基、アリル基又はアリル基を有する低級アル
キル基; R² は炭素数 1 ~ 4 の飽和分岐又は非分
岐のアルコキシル基であり、該アルコキシル基は
酸素もしくはテトラオキシ素を含有する置換基を有してい
てもよい)で表わされる分子内にケイ素を含有す

るオレフィン性不飽和単量体とを、ビニルエステルと一般式(1)で表わされる単量体との濃度比率が、重合期間を通じて常に一定であるような条件下で共重合させ、該共重合体をケン化することを特徴とするケイ素含有単量体単位を実質的に均一な組成で含有する変性PVAの製造方法に関する。

従来ケイ素含有変性PVAの製造方法としては(1)有機溶媒中でメチルトリクロロシラン等のシリル化剤を粉末状PVAに反応させ、PVAの水酸基の一割の水素原子を置換ケイ素原子によつて置換する方法(特開昭55-164,614)または(2)ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとの共重合体を取るるいはアルカリによつてケン化する方法(英國特許1,271,500あるいは特開昭50-123,189)が知られている。しかしながら(1)の方法は①組成の均一な変性物を得られにくく②PVAの製造とは別に再度反応しなければならず経済的に非常に不利である等の欠点を有している。又(2)の方法においてはビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとの共重合について

は、具体的にはビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとをトルエンあるいは酢酸エチル溶媒中に一括して仕込み固分方式で共重合させる方法が知られているにすぎない。ビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとを一括して仕込み、固分式で重合し、これをケン化するという方法で得られる変性PVAは、本発明者らの詳細な実験によれば、ビニルアルコキシシランの添加比率が小さい場合、耐水性あるいは無機物に対する反応性が小さく、ビニルアルコキシシランの添加比率を高めると変性PVAは水に溶解しにくくなり、これを溶解するために大量のアルカリを添加しなければならず、又この水溶液は増粘しやすい傾向があつて安定性が乏しく、更に、耐水性あるいは無機物に対する反応性が十分でない等種々の欠点があつた。

本発明者らは上述の欠点を克服する目的で試験した結果、アルコールの存在下でビニルエステルと一般式(1)



(ここで m は0~1、 n は0~2、 R^1 は低級アルキル基、アリル基又はアリル基を有する低級アルキル基、 R^2 は炭素数1~40の飽和分岐または非分岐のアルコキシル基であり、該アルコキシル基は酸素をもつた複数の基を含有する置換基を有していてもよい)で示される分子内にケイ素を含有するオレフィン性不飽和単量体とをこれらの単量体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であるような条件下で共重合させ、得られた共重合体をケン化することによつて得られるケイ素含有変性PVAは、^尤外にも、耐水性あるいは無機物に対する反応性および接着性に著しくすぐれていると見い出しこの発明を完成するに至つた。

上述のこととく、本発明の方法で得られる変性PVAは従来の方法で得られるものにくらべビニルアルコキシシランによる変性率が低い場合にも、無機物に対する反応性および接着性にすぐれおり、更にビニルアルコキシシランによる変性率が比較的高い場合においても、比較的少量のアルカリの添加で水に溶解することが可能であり、更に

耐水性あるいは無機物に対する反応性および接着力に著しくすぐれているのであるが、この理由としては以下のように考えられる。すなわちビニルアルコキシシランとビニルエステルとを一括して仕込み固分方式で重合する従来の方法の場合は、これら単量体の反応性比(r_1, r_2)に従がつて重合率とともに反応系中の単量体の濃度比率が変動し、それにともなつて生成する共重合体の組成が変動するため単量体単位の組成分布が著しく異なる共重合体の混合物となり、平均より変性率の低い共重合体分子から得られるPVAは性能が低く、平均より高い変性率の共重合体分子から得られるPVAは水に溶解する場合大量のアルカリが必要となると考えられる。これに対し、本発明の方法によれば重合期間を通じて単量体の濃度比率が一定であるため、共重合体分子中のケイ素含有単量体単位の含有率は重合期間中一定となり、均質な組成分布を有する変性PVA分子が得られるため上述のような顕著な効果が得られるものと考えられる。

本発明において用いられるビニルエスチルとしては酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル、ギ酸ビニル等が挙げられるが経済的にみて酢酸ビニルが好ましい。また本発明において用いられる一般式(I)で表わされるケイ素含有オレフィン性不飽和单量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルエトキシシラン、ビニルトリス(ヨーメトキシエトキシ)シラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクタロキシシラン、

ビニルジメトキシオクタロキシシラン、ビニルトリオクタロキシシラン、ビニルメトキシジラクリロキシシラン、ビニルジメトキシラクリロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン、一般式

$$\text{CH}_2=\text{CHSi}-\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\right)_x\text{OH}_{1-m}$$

$$\left(\text{OCH}_2\right)_m$$

(ここで四は前記と同じ、 x は1~80を示す)で表わされるビニルメトキシシランのポリエチレングリコール誘導体等が挙げられるが経済的にみてビニルトリメトキシシランが好ましい。また本発明において用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール等低級アルコールが挙げられるが工業的にはメタノールが好ましく用いられる。重合は固分方式、連続方式のいずれにても実施可能であるが、固分方式の場合、共重合反応性比(r_1, r_2)に従つて、重合の進行にともない单量体の一方あるいは両方を連続的に添加し、重合反応液中の单量体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であるような条件に調節することが必

要である。この場合の添加量の算出方法の一例としてはB. J. HannaがIndustrial and Engineering Chemistry, vol. 49, 42, 208~209(1957)に提出している式が挙げられる。多塔式の連続共重合の場合にも、同様に各塔内の单量体濃度比率が一定となるように各塔に单量体を添加することが必要である。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラクロイル、過酸化アセオカル等公知のラジカル重合開始剤が使用できる。重合反応温度は通常50℃~重合系の沸点の範囲から選ばれる。

又、かかる重合を行なうに当つては上記2成分以外にかかる单量体と共重合可能な他の不飽和单量体、例えばステレン、アルキルビニルエーテル、バーサチック酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、2-ヘキセン、2-オクテン等のオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコニン酸等の不饱和酸、及びこれらのアルキルエステ

ル、アルカリ塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸含有单量体及びそのアルカリ塩、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド、1-ビニル-2-メチルイミダゾールおよびそのメチル化物等のカチオン性单量体等を小割合で存在させることも可能である。

共重合体中のケイ素含有重合性单量体単位の量は用途に応じて適宜選択され特に制限はなく、任意の組成の共重合体を合成し得る。また共重合体の重合度は構成のアルコールの種類と量によつて任意に調節しえる。共重合を完了した後、反応液中にビニルエスチルが残存している場合には蒸留等によつて除去する必要がある。

ケイ素含有重合性单量体が残存している場合、ビニルエスチルとは別に除去してもよく、また少量であれば残存させたままで、一般的目的には支障がない。

本発明において用いられるビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオノン酸ビニル、ギ酸ビニル等が挙げられるが経済的にみて酢酸ビニルが好ましい。また本発明において用いられる一般式(I)で表わされるケイ素含有オレフィン性不飽和单量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルジメチルエトキシシラン、ビニルトリス(ヨーメトキシエトキシ)シラン、ビニルインブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクタロキシシラン、

ビニルジメトキシオクタロキシシラン、ビニルトリオクタロキシシラン、ビニルメトキシジラクリロキシシラン、ビニルジメトキシラクリロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン、一般式

$$\text{CH}_2=\text{CHSi}-((\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH})_{1-m}(\text{OCH}_2)_m$$

(ここで四は前記と同じ、 x は1~20を示す)で表わされるビニルメトキシシランのポリエチレンダリコール誘導体等が挙げられるが経済的にみてビニルトリメトキシシランが好ましい。また本発明において用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール等低級アルコールが挙げられるが工業的にはメタノールが好ましく用いられる。重合は固分方式、連続方式のいずれにても実施可能であるが、固分方式の場合、共重合反応性比(r_1, r_2)に従つて、重合の進行にともない单量体の一方あるいは両方を連続的に添加し、重合反応液中の单量体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であるような条件に調節することが必

要である。この場合の添加量の算出方法の一例としてはB. J. HannaがIndustrial and Engineering Chemistry, vol. 49, No. 2, 208~209(1957)に提出している式が挙げられる。多塔式の連続共重合の場合にも、同様に各塔内の单量体濃度比率が一定となるように各塔に单量体を添加することが必要である。重合開始剤としては、2,2'-アソビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラクロイル、過酸化アセテル等公知のラジカル重合開始剤が使用できる。重合反応温度は通常50℃~重合系の沸点の範囲から選ばれる。

又、かかる重合を行なうに当つては上記2成分以外にかかる单量体と共重合可能な他の不飽和单量体、例えばステレン、アルキルビニルエーテル、バーサチック酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、2-ヘキセン、2-オクテン等のオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和酸、及びこれらのアルキルエステ

ル、アルカリ塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸含有单量体及びそのアルカリ塩、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド、1-ドクター-3-メチルイミダゾールおよびその4酸化物等のカチオン性单量体等を小割合で存在させるととも可能である。

共重合体中のケイ素含有重合性单量体単位の量は用途に応じて適宜選択され特に制限はなく、任意の組成の共重合体を合成し得る。また共重合体の重合度は相應のアルコールの種類と量によつて任意に調節しえる。共重合を完了した後、反応液中にビニルエステルが残存している場合には蒸留等によつて除去する必要がある。

ケイ素含有重合性单量体が残存している場合、ビニルエステルとは別に除去してもよく、また少量であれば残存させたまでも、一般的目的には支障がない。

の使用目的に応じて任意の値とすることができます。

またビニルアルコキシシラン単位も部分的あるいは高度にケン化されてビニルシラノール単位、そのアルカリ塩あるいはその相互結合物に転換される。

本発明のケイ素含有変性PVAは粉体で保存、輸送が可能であり、使用に際しては、粉末状、液体中に分散した状態でも使用しうるが均一水溶液として使用する場合には使用時に水に分散後、場合によつては少量の水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルコラートあるいはアンモニアなどのアルカリ性触媒が用いられ、また塩酸、硫酸などの酸触媒もまた用いられ得る。これらのうちケン化反応速度が速いという点でアルカリ性触媒が有利であり、中でも水酸化ナトリウムが工業的には経済的に有利である。ケン化温度は通常10~50℃の範囲から選ばれる。

ケン化反応によりビニルエステル単位は部分的にあるいは高度にケン化されてビニルアルコール単位に転換されるが、この転換率は該変性PVA

漆サイズ剤、紙用コーティング剤、繊維製品用サイズ剤、絹糸糊剤、繊維加工剤、塗料、グラスファイバーのコーティング剤、金属の表面コート剤、防錆剤等の被膜剤関係、木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、不織布バインダー、繊維状バインダー、石膏ボードおよび紙絨板等の建材用バインダー、各種エマルジョン系接着剤の増粘剤、尿素樹脂系接着剤用添加剤、セメントおよびモルタル用添加剤、ホントアルト型接着剤、感圧接着剤等の各種接着剤関係、エチレン、ステレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル等のエチレン系不飽和单量体およびフタジエシ系单量体の乳化重合用分散剤、塗料、接着剤等の顔料分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、(メタ)クリル酸エステル、酢酸ビニル等の各種エチレン性不飽和单量体の乳化重合用分散安定剤、繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、水溶性繊維、雪定皮膜等の成型物関係、改性樹脂への親水性付与剤、複合繊維、フィルム等

の他成形物用添加剤等の合成樹脂用ブレンド剤関係、土質改良剤、土質安定剤等の用途に使用される。

次に実施例を挙げて本発明について更にくわしく説明するが、これらの実施例は本発明を何ら限定するものではない。実施例中、部または多はことわりのないかぎり重量部または重量%を示す。
実施例1

搅拌機、恒温計、滴下ロート、テフロガス導入管および遮光冷却器を付した反応容器中に酢酸ビニル1400部、メタノール1000部、ビニルトリエトキシシラン48.5部を仕込み搅拌しながら容器内を遮光置換した後内温を60℃まで上げた。この系に2.2-%ビスピソブチロニトリル42部を含むメタノール溶液1142部を添加し重合を開始した。重合開始時点より重合率および反応系内の残存单量体の濃度比をガスクロマトグラフで測定しながら、ビニルトリエトキシシランとビニルエステルとの濃度比が常に一定となるようにビニルエトキシシラン10.1部を含むメタノール溶液

101部を連続的に系に添加しながら5時間重合を継続した。重合停止時の系内固形分濃度は35.9%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル単量体を追い出した後、共重合体の50.5メタノール溶液を得た。この共重合体は核磁気共鳴分析によりビニルトリエトキシラン単位を1.9モル%と酢酸ビニル単位を98.1モル%含有することが確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40°Cで攪拌しながらこの中に水酸化ナトリウム0.7部を含むメタノール溶液7部を添加してケン化反応を行なつた。得られた白色ゲルを粉砕し、メタノールで十分洗浄して未反応のビニルトリエトキシランを除去した後、乾燥して変性PVAを得た。

得られた変性PVAは原子吸光分析によりケイ素をビニルシラン単位として1.9モル%含有し、又化学分析により酢酸ビニル単位のケン化度が98.5モル%であると測定された。この変性PVAは、変性PVAに対して0.5%の水酸化ナトリウムの添加で水に溶解することができ、該変性PVA

4.5水溶液の20°Cにおける粘度は(ブルンクフィールド濃粘度計による)0.6センチボイス(以下センチボイスをcpと略記する)であつた。このアルカリ性水溶液をポリエチレンフィルム上に流し、室温で3日間乾燥して皮膜化した後この皮膜を沸騰水中に浸漬したが、この皮膜は沸騰水に溶解せず、耐水性が著しく高いことがわかつた。

比較例1

実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル1400部、メタノール1000部、ビニルトリエトキシラン50部を仕込み、攪拌しながら系内を窒素置換した後、内圧を60°Cまで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル6.2部を含むメタノール溶液1142部を添加し重合を開始し5時間重合を継続した。重合開始時点より重合率および反応系内の残存単量体の濃度比をガスクロマトグラフにより測定したところ、重合率0%、5.0%および9.0%における酢酸ビニルとビニルトリエトキシランとのモル濃度比はそれぞれ、52.4、68、93であつた。重合停止時の系内

固形分濃度は36.9%であつた。メタノール蒸気の導入により実施例1と同様にして共重合体の50.5メタノール溶液を得た。この共重合体は核磁気共鳴分析によりビニルトリエトキシラン単位を平均値として1.9モル%と酢酸ビニル単位を98.1モル%含有することが確認された。実施例1と同様にして、ケイ素としてビニルシラン単位を平均値として1.9モル%含有し、ケン化度98.5モル%の変性PVAを得た。この変性PVAは、水に溶解するには水酸化ナトリウムを変性PVAに対して1%以上添加する必要があつた。この変性PVAの4.5水溶液の20°Cにおける粘度は6.2cpであつた。実施例1と同様にしてアルカリ性水溶液から皮膜を作成し、沸騰水中に入れたところ短時間で溶解した。

参考例

実施例1で得られた変性PVAのアルカリ性5%水溶液を疊層標準砂上に注いだところ、砂の表面で変性PVA水溶液が砂と反応して砂化し、砂中のPVA水溶液の浸透は見られなかつた。

一方、比較例1で得られた変性PVAを用いて上記と同様に砂に注いだところ、水溶液は砂の中に浸透して表面には残らず砂に対する反応性が低いことがわかつた。

実施例2

実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル2800部、メタノール400部、ビニルトリエトキシラン10.7部を仕込み攪拌しながら系内を窒素置換した後内圧を60°Cまで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.96部を含むメタノール溶液300部を添加し、重合を開始した。重合開始時点より重合率および残存単量体の濃度比を実施例1と同様にして測定しながら残存単量体の濃度比が常に一定となるようにビニルトリエトキシラン2.8部を含むメタノール溶液6部を逐次的に系に添加しながら4時間重合を継続した。重合停止時の系内固形分濃度は5.0%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル単量体を追い出した後、共重合体の35.5メタノール溶液を得た。この共重合体は核

核磁共鳴分析によりビニルトリメトキシシラン単位を0.5モル%と酢酸ビニル単位を9.9.5モル%含有することが確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40℃で攪拌しながらこの中に水酸化ナトリウム0.82部を含むメタノール溶液3.2部を添加してケン化反応を行ない、得られた白色ゲルを粉碎、メタノール洗浄、乾燥して変性PVAを得た。得られた変性PVAは実施例1と同様にして分析したところ

ビニルシラン単位	0.5モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	99.0モル%
4%水溶液の20℃における粘度 (水酸化ナトリウムを変性PVAに 対して1%含む水溶液)	29.5 cP

であつた。

この変性PVAのアルカリ性5%水溶液(水酸化ナトリウムを変性PVAに對して2%含む)を表面積が1.0の石綿スレート板および表面積が1.2のモルタル板に乾燥固形分として50%となるように並布し、その上に補強剤として錦布をのせ、3日間室温で乾燥した。その後、石綿およ

びモルタル板上のPVA皮膜を1cm巾にナイフで切れ目を入れ、室温の水に3日間浸漬した後オートグラフ(島津製作所、IM-100型)にて、側離角度90°、引張り速度500mm/分で耐水接着力を測定した。結果は第1表に示した通りである。

実施例3

実施例1と同様の反応容器に、酢酸ビニル8000部、メタノール2000部、ビニルトリメトキシシラン2.8.1部を仕込み攪拌しながら系内を窒素置換した後内圧を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5部を含むメタノール溶液390部を添加し重合を開始した。重合開始時点より、重合率および残存单量体の濃度比を実施例1と同様にして測定しながら、残存单量体の濃度比が常に一定となるようにビニルトリメトキシシラン4.8部を含むメタノール溶液43部を連続的に系内添加しながら4時間重合を継続した。重合停止時の系内固形分濃度は50%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル单量体を追い出した後、共重合体の35%

メタノール溶液を得た。この共重合体は核磁気共鳴分析によりビニルトリメトキシシラン単位を0.25モル%と酢酸ビニル単位を9.9.75モル%含有することが確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40℃で攪拌しながらこの中に水酸化ナトリウム0.25部を含むメタノール溶液2.5部を添加してケン化反応を行ない、得られた白色ゲルを粉碎、メタノール洗浄、乾燥して変性PVAを得た。得られた変性PVAは、実施例1と同様にして分析したところ、以下の分析値を有していることが確認された。又、この変性PVAは、不存在下で水に可溶であり、水溶液のPHは8.5であつた。

ビニルシラン単位	0.25モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	98.5モル%
4%水溶液の20℃における粘度 この変性PVAの中性5%水溶液を用い、実施例2と同様にして石綿スレート板およびモルタル板に対する耐水接着力を測定した。結果を合せて第1表に示す。	27.5 cP

比較例2

実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル2800部、メタノール400部、ビニルトリメトキシシラン2.2.4部を仕込み攪拌しながら系内を窒素置換した後内圧を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.96部を含むメタノール溶液300部を添加し、重合を開始した。4時間重合を継続した後重合を停止した。この時点での系内固形分濃度は50%であつた。得られた共重合体は核磁気共鳴分析よりビニルトリメトキシシラン単位を平均値として0.5モル%と酢酸ビニル単位を9.9.8モル%含有することが確認された。実施例2と同様にしてこの共重合体をケン化し、変性PVAを得た。この変性PVAは実施例1と同様にして分析したところ

ビニルシラン単位(平均値として)	0.5モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	98.8モル%
4%水溶液の20℃における粘度 (水酸化ナトリウムを変性PVAに 対して5%含む水溶液)	27.5 cP

であつた。

この変性PVAのアルカリ性5%水溶液(本酸化ナトリウムを変性PVAに対し5%含む)を用いて実施例2と同様にして石綿スレート板およびモルタル板に対する耐水接着力を測定した。結果を第1表に合せて示す。

比較例 3

比較例2におけるビニルトリメトキシシラン22.4部にかえて11.2部を用いた以外は比較例2と同様にして共重合を行なつた。得られた共重合体は核磁気共鳴分析により、ビニルトリメトキシシラン単位を平均値として0.25モルを含み、酢酸ビニル単位を99.75モルを含有することが確認された。この共重合体を実施例3と同様にしてケン化し、変性PVAを得た。この変性PVAは水溶液とするためには変性PVAに対して2.5%の水酸化ナトリウムが必要であり、以下の分析値を有していた。

ビニルシラン単位（平均値として） 0.25 モル%

酢酸ビニル単位のケン化度 99.5モル%

4%水溶液の20℃における粘度 24 cp

様にして変性PVAを得た。得られた変性PVAの分析値を第2表に合せて示す。更にこれらの変性PVA水溶液の砂に対する反応性、石綿スレート板およびモルタル板に対する耐水塗着力を第3表に示す。

特開昭58-164604(7)
(水酸化ナトリウムを活性PVAC
に対して2.5%含む水溶液)

この変性PVAのアルカリ性5%水溶液(水酸化ナトリウムを変性PVAに対して2.5%含む)を用いて実施例3と同様にして石綿スレート板およびモルタル板に対する耐水吸着力を測定した。結果を第1表に合せて示す。

一

	耐水接着力 (kg/cm)	
	石綿スレート板	モルタル板
実施例 2	8	2.0
/ 3	8	1.5
比較例 2	5	0.1
/ 3	0.2	0.1

第1表より、本発明の方法によつて得られる変性PVAは著るしく耐水性、無機物に対する接着性にすぐれていることがわかる。

実施例 4～6

第2表に示す条件を用いた以外は実施例2と同じ

実験 回	共 売 合						特性 PVA				
	タイ青合有半體	メタノール	初期 初仕合 中速量 測定 部	初期 初仕合 中速量 測定 部	初期 初仕合 中速量 測定 部	初期 初仕合 中速量 測定 部	20°C における 4種水 溶媒粘 度	CP			
4	ビニルアトキ シジブチサン シラン	24.5	1.0	805	26.7	2695	3.8	4.0	0.4	99.0	29.8
5	ビニルアトキ シジオタチロ キシラン	55.0	6.6	805	60.0	2695	5.4	4.0	0.6	97.5	26.5
6	ビニルアトキ シジオタチロ キシラン	83.3	1.0	805	9.0	2695	10.8	4.0	0.7	98.5	33.0

第 3 表

使用した 変性PVA	砂に対する反応性	耐水接着力(kg/cm)	
		石綿スレート板	モルタル板
実施例4で 得られたもの	砂上でゲル化 浸透せず	2.7	2.5
実施例5で 得られたもの	同上	2.3	1.9
実施例6で 得られたもの	同上	2.5	2.0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.